

P. PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 15 September 2000 (15.09.00)	
International application No. PCT/JP00/00340	Applicant's or agent's file reference NTP350-2
International filing date (day/month/year) 25 January 2000 (25.01.00)	Priority date (day/month/year) 27 January 1999 (27.01.99)
Applicant FRISK, Piter et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

08 August 2000 (08.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Kiwa Mpay

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

REC'D 04 DEC 2000

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 NTP350-2	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/00340	国際出願日 (日.月.年) 25.01.00	優先日 (日.月.年) 27.01.99	
国際特許分類(IPC) Int. Cl. B65D5/56			
出願人(氏名又は名称) テトラ ラバル ホールディングス アンド ファイナンス エス アー			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.08.00	国際予備審査報告を作成した日 17.11.00		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 池田貴俊	3N	9256
電話番号 03-3581-1101 内線 3360			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | | |
|-------------------------------------|---------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ | 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ | ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ | ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

請求の範囲

1-6

有
無

進歩性(IS)

請求の範囲

請求の範囲

1-6

有
無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

請求の範囲

1-6

有
無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求項第1項乃至第6項について

文献1: JP, 4-97841, A

文献2: JP, 5-2009116, A

文献3: JP, 9-142455, A

引用文献1乃至3に記載されたそれぞれの包材は、紙を基材とし、直鎖低密度ポリエチレンを積層しているものである点で本願請求項第1項乃至第6項に係る発明に差異はない。直鎖低密度ポリエチレンにおける平均密度、ピーク融点、メルトフローインデックス等の各種数値限定については、当業者が必要に応じて試みることであり、上記各引用文献に記載された各発明の範囲内のものであると認める。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P C T

E P



国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 N T P 3 5 0 - 2	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 0 3 4 0	国際出願日 (日.月.年) 2 5 . 0 1 . 0 0	優先日 (日.月.年) 2 7 . 0 1 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) テトラ ラバル ホールディングス アンド ファイナンス エス アー		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (P C T 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B65D5/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B65D5/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-142455, A (凸版印刷株式会社), 3. 6 月. 1997 (03. 06. 97) 第 1 欄乃至第 10 欄及び第 1 図乃至第 10 図 (ファミリーなし)	1-6
X	J P, 5-209116, A (三井・デュポンケミカル株式会社), 20. 8 月. 1993 (20. 08. 93) 第 1 欄乃至第 14 欄及び表 1 乃至表 7 (ファミリーなし)	1-6
X	J P, 4-97841, A (三井・デュポンケミカル株式会社), 30. 3 月. 1992 (30. 03. 92) 第 1 頁乃至第 7 頁 (ファミリーなし)	1-6

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 00

国際調査報告の発送日

18.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池田 貴俊

3 N

9 2 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3360

THIS PAGE BLANK (USPTO)

127
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NTP350-2	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/00340	International filing date (day/month/year) 25 January 2000 (25.01.00)	Priority date (day/month/year) 27 January 1999 (27.01.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B65D 5/56		
Applicant TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 August 2000 (08.08.00)	Date of completion of this report 17 November 2000 (17.11.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00340

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00340

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-6	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-6	YES
	Claims		NO

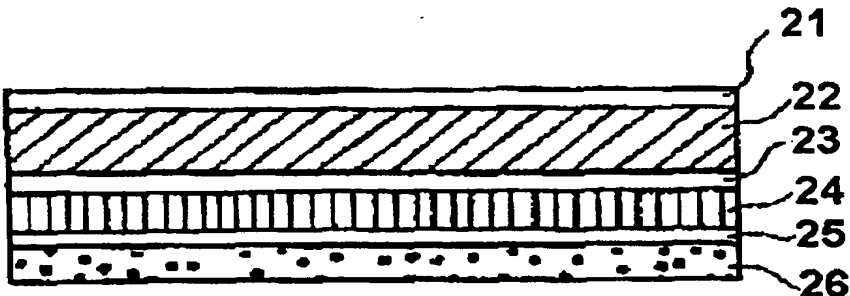
2. Citations and explanations

Claims 1-6

Document 1: JP, 4-97841, A
 Document 2: JP, 5-209116, A
 Document 3: JP, 9-142455

The packaging material described in documents 1-3 do not differ from that of the inventions set forth in Claims 1-6 of this application in the fact that they use paper as a base material and are laminates of straight-chain, low-density polyethylene. Persons skilled in the art can establish various numerical limits on average density, peak melting point, melt flow index and the like of straight-chain, low-density polyethylene as needed, and these parameters that are set forth in this application lie within the scope of the various inventions described in the cited documents.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) 国際特許分類7 B65D 5/56	A1	(11) 国際公開番号 WO00/44632 (43) 国際公開日 2000年8月3日 (03.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00340 (22) 国際出願日 2000年1月25日 (25.01.00) (30) 優先権データ 特願平11/17804 1999年1月27日 (27.01.99) JP 特願平11/19552 1999年1月28日 (28.01.99) JP 特願平11/21109 1999年1月29日 (29.01.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) テトラ ラバル ホールディングス アンド ファイナンス エス アー (TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE S.A.)(CH/CH) CH-1009 プリー アヴェニュー ジェネラルーギザン 70 Pully, (CH) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) フリスク ピーター (FRISK, Piter)(SE/JP) 小林紀夫 (KOBAYASHI, Norio)(JP/JP) 荻田弘明 (OGITA, Hiroaki)(JP/JP) 〒102-0094 東京都千代田区紀尾井町6番12号 日本テトラパック株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 清水正三, 外 (SHIMIZU, Shozo et al.) 〒412-0047 静岡県御殿場市神場上ノ原755-1 日本テトラパック株式会社 研究開発本部 知的財産権部内 Shizuoka, (JP) (81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: LAMINATED PACKAGING MATERIAL FOR PAPER CONTAINER (54) 発明の名称 紙容器用積層包材 <div style="text-align: center;">  </div> (57) Abstract A paper packaging container prepared from a packaging material comprising an outer thermoplastic material layer, a paper substrate layer and an inner thermoplastic material layer, wherein the inner thermoplastic material layer comprises a linear low density polyethylene and has the following characteristic parameters: an average density of 0.900 to 0.930, a specific peak melting point, a melt flow index of 5 to 15 and a swelling ratio of 1.3 to 1.8. The use of the packaging material allows easy filling and packaging to the paper packaging container and quick heat sealing, and results in a more toughly and strongly sealed container, and the material can be used for achieving good sealing independently of the temperature of contents and thus for maintaining the fragrance or quality of contents.		

(57)要約

紙包装容器は、外側熱可塑性材料層、紙基材層、内側熱可塑性材料層の各構成層を少なくとも含む包材より形成された紙包装容器であって、内側熱可塑性材料層が、線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900~0.930の平均密度、所定のピーク融点、5~15のメルトフローインデックス、1.3~1.8のスウェリング率の特性パラメータを有する。紙包装容器への充填包装が容易であり、迅速にヒートシールすることができ、より強靱なシール強度を可能にし、かつ、充填内容物の温度に影響を受けず良好なシールが得られ、保香性若しくは品質保持性を有する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国				
DK	デンマーク						

明 細 書

紙容器用積層包材

技術分野

5 この発明は、液体食品の充填包装に適した紙容器用包材に関する。

より詳細には、連続した紙製包材を長手方向に縦線シールを施してチューブ状に成形し、チューブ状包材内に果汁、茶、液体乳製品などの被充填物を充填し、チューブ状包材の横断方向に所定間隔毎に横線シールを施しかつ横線シール部に沿って包材を切断して得られたブリック形状の紙製包装容器及び、紙製包材を所定の形状に裁断し、容器縦方向に
10 シールしたブランクスを得、ブランクスの底をシールした後に上部開口から液体製品の被充填物を充填し、上部をシールして得られたゲブルトップ状（屋根型）の紙製包装容器の液体食品の充填包装に適した紙容器用包材に関する。

背景技術

牛乳、ジュース又はその他の飲料のための包装容器は、例えば、紙／プラスチック積
15 層の折目線が付けられた包材を長手方向の縦線シールによりチューブ状に成形し、チューブ状に成形された包材内に被充填物を充填し、チューブ状包材の横断方向に横線シールを施し、先ず、クッション形若しくは枕状の一次形状に成形し、包材が帯状の場合は一定間隔に個々に切断し、折目線に沿って折畳んで最終形状に成形される。その最終形状には、ブリック状（平行6面体）の他、四角を越える多角柱状、六角柱状、八角柱状、10角柱
20 状、4つの3角形の面を持つ四面体形状などがある。

更に、ゲブルトップ状（屋根型）の紙製包装容器では、紙製包材を所定の形状に裁断し、容器縦方向にシールしたブランクスを得、充填機内でブランクスの底をシールした後に上部開口から牛乳、ジュース又はその他の飲料の被充填物を充填し、上部をシールし

て得られる。これらの紙容器は、横線シール部又は／及び縦線シール部に対応する包材の最内層が、他方の最内層若しくは最外層とヒートシールされる。

従来の紙包装容器製品に用いられている包装積層体は、高圧法による低密度ポリエチレン（LDPE）／印刷インキ層／紙（繊維質）基材層／LDPE／アルミ箔（A1）／LDPE／LDPE、LDPE／印刷インキ層／紙基材層／LDPE／LDPE、印刷インキ層／LDPE／紙基材層／LDPE／LDPE、また、LDPE／印刷インキ層／紙基材層／LDPE／A1／ポリエステル（PET）等が知られており、現在も実際に汎用されている。

しかしながら、ここで用いられているLDPEは、高圧法低密度ポリエチレンであり、最内層の高圧法低密度ポリエチレンに含まれている低分子量成分が紙容器内の内容物に移行し、長期に保存する場合内容物の味覚が変化する恐れがある。また、チーグラ触媒を用いて得られるエチレン- α オレフィン共重合体では、シール温度が高く加工性に劣り、それを改善するために滑剤を添加するとその滑剤が内容物に移行してその味覚を低下させる。

最内層に線形低密度ポリエチレン（LLDPE）を使用する紙容器が提案されている（特開昭62-78059号、特開昭60-99647号公報など）。衝撃強度、引き裂き強度、低温脆性、ヒートシール強度、ホットタッグ性などに非常に優れている。しかし、LDPE、EVAやアイオノマーと比較してヒートシール開始温度が多少高いためにコンバーティング特性に劣ると言われている。

これに対して、最内層にメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α オレフィン共重合体（いわゆる、メタロセンPE、mLLDPE）を使用する紙容器が提案されている（特開平7-148895号、特開平8-337237号、特開平9-29868号、特開平9-52299号、特開平9-76435号、特開平9-142455号、特開平9-86537号、9-76375号公報など）。このメタロセンPEは、低温シール性、

フィルムの加工性及び分子量分布が狭いことからの衛生性に良好であり、容器に応用できることが知られている（WO 93/08221号、雑誌”プラスチック”44巻1号60頁、雑誌”化学経済”39巻9号48頁、雑誌”プラスチック”44巻10号83頁）。しかしながら、メタロセンPEが低温シール性を有しているにしても、必ずしもすべてのメタロセンPEが、ヒートシールして得られた紙容器からの内容物の漏れをより少なくすることができない。また、包材製造の際に必要な押出積層特性並びにそれによるコンバーティング特性において良好な性能を示していない。

液体食品が、例えば、柑橘類のフルーツジュースなどである場合、香料、風味などの保香性の他、酸素バリア性が必要となる。この液体食品は、カートンの器壁を通して酸素が貫通し、そのためにそれらの栄養学的価値を失ってしまう。カートンへの酸素の浸入を低減して、ビタミンCのような栄養素の劣化を最小にするため、ラミネート（積層体）材料にはアルミニウムフォイル（箔）層を追加することが通常である。

上述の包装材料を用いて形成された紙包装容器には、上述の包装材料に加えて、この包材の2の端面間にある最内層の不連続区間を液密用にカバーするストリップテープが存在することがある。例えば、包材を長手方向の縦線シールによりチューブ状に成形しこの包材内に被充填物を充填して包材の横断方向に横線シールを施し、最終的にブリック状などに成形する場合、縦線シール部分における包材端面を保護するために、最内層の段差区間を液密用にストリップテープでカバーする。また、包装容器の注出口、スパウト及びブルタブのために、容器器壁（通常上面）に貫通孔が形成されその貫通孔を覆うようにストリップテープ（ストリップテープパッチを含む）が貼着されている。

このようなストリップテープとして、従来、高圧法による低密度ポリエチレン（LDPE）の単層構成のストリップテープ、中間層の高密度ポリエチレン（HDPE）を挟んでLDPEを両面に積層したストリップテープ、中間層のポリエステル（PET、アモルファスPETを含む）を挟んでLDPEを両面に積層したストリップテープ、中間層のポリエチレンビニルアルコール（EVOH）を挟んでLDPEを両面に積層したストリップ

テープなどが用いられ、若しくは提案されている。

また、アルミニウムフイルにかわる実地的な代替物を開発する種々の試みがなされてきた。それは、すぐれた酸素、ガスおよび芳香バリア特性を備えつつ、しかも使用後に容易に廃棄可能なものである。

- 5 紙容器用包材に無機酸化物の蒸着層を用いることが従来から提案されている（実公平5-28190号、特表平8-500068号、特開平6-93120号公報）。このようなガス（酸素）遮断性を有する包材により、保香性若しくは品質保持性を有する紙容器を提供することができる。

- 10 液体食品を充填・包装するプロセスにおいて、シールすべき接合部分が、押出ラミネートにおける押出熱溶融樹脂がその温度でその表面が酸化物により汚染され、また、液体食品を充填・包装する際に残留液体食品によりその表面が汚染される。このような汚染物、夾雑物が表面に存在する包材同士をシールする最適にシールすることが実際の製造工程において重要になり、上記従来の液体食品用紙容器包材では、最適のシールを得ることが難しい。

- 15 特に、折目線が付けられた連続した紙基材層を含む包材を、この包材の一方の端部の最内層と他方の端部の最外層とを重ねて縦線シールして長手方向にチューブ状に成形し、チューブ状に成形された包材内に被充填液体食品を充填し、この液体食品の液面下でチューブ状包材の最内層を互いに接合させて横断方向に所定間隔毎に横線シールを施し、横線シール部に沿って包材を切断して一次形状に成形し、折目線に沿って折り畳んで例えば、
20 ブリック状の最終形状に成形して包装容器を得る充填包装法であっては、液体食品の液面下で接合されるので、液体食品が必ず残留し、その表面が汚染され、良好なシールを得ることが難しい。

更に、充填される液体食品は、温度に関して種々の品質・特性を有するので、この食品を充填・包装するときの温度条件は、広範囲に変動し、従って、充填内容物の温度に影響

響を受け、充填・包装の工程における広い範囲にシール温度も変動する。しかしながら、従来の包材における熱接着性樹脂は必ずしも広い範囲のシール特性を有していないので、充填内容物の温度に影響を受け良好なシールが得られていない。

また、従来から使用されている上述した汎用のシール用熱可塑性材料では、シールする際の例えば高温エアにより、この熱可塑性材料層が溶融して一部層内にピンホール、発泡、プリスターなどが生じ、シール強度が著しく減少したり、液体内容物がその不良部分から漏れる恐れがある。これを防ぐために熱可塑性材料の層を厚くすると、容器のコストが上昇する不都合がある。

発明の開示

この発明は、上述の背景に基づきなされたものであり、その目的とするところは、包材製造の際に必要な押出積層特性並びにそれによるコンバーティング特性において良好な性能を有し、包材の製造が容易であり、迅速にヒートシールすることができ、より強靱なシール強度を可能にし、かつ、充填内容物の温度に影響を受けず良好なシールが得られ、保香性若しくは品質保持性を有する紙容器を提供することができる、液体食品の充填包装のための紙容器用包材を提供することである。

また、この発明の目的とするところは、シールする際にシール用の熱可塑性材料層の一部層内にピンホール、発泡、プリスターなどが生じず、シール強度が維持でき、液体内容物の漏れがなく、低コストの紙容器とすることができる紙容器用包材を提供することである。

上記の課題は、この発明による紙容器用包材により解決される。

すなわち、この発明による紙容器用包材は、最外熱可塑性材料層、紙基材層、バリア層、最内熱可塑性材料層の各構成層を少なくとも含み、これらの各層が上記の順序で積層されてからなる紙容器用包材であって、

この最内熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915、好ましくは0.905～0.910の平均密度、88～103℃、好ましくは93～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（Swelling Ratio、SR）及び20～50 μm 、好ましくは20～30 μm の層厚の特性パラメータを有することを特徴とするものである。

この発明の好ましい態様において、最外熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.925の平均密度、88～103℃、好ましくは93～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び10～25 μm 、好ましくは10～20 μm の層厚の特性パラメータを有するものである。

この発明の別の好ましい態様において、バリア層と最内熱可塑性材料層との間の接着剤層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915、好ましくは0.905～0.910の平均密度、88～103℃、好ましくは93～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び2～15 μm の層厚の特性パラメータを有するものである。

この発明の更に別の好ましい態様において、紙基材層とバリア層との間の接着性熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.890～0.925の平均密度、88～103℃、93～103℃のピーク融点、10～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び10～25 μm 、代表的には10～20 μm の層厚の特性パラメータを有するものである。

この発明による一態様の紙包装容器は、最外熱可塑性材料層、紙基材層、バリア層、最内熱可塑性材料層の各構成層を少なくとも含み、これらの各層が上記の順序で積層されて

からなる包材より形成された紙包装容器であって、

該最内熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915、好ましくは0.905～0.910の平均密度、88～103℃、好ましくは93～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（Swelling Ratio、SR）及び20～50 μm 、好ましくは20～30 μm の層厚の特性パラメータを有し、

該包材の2の端面間にある該最内熱可塑性材料層の不連続区間を液密用にカバーするストリップテープの少なくともシール面層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915の平均密度、88～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6、好ましくは1.45～1.55のスウェリング率（SR）及び20～100 μm の層厚の特性パラメータを有することを特徴とするものである。

更に、この発明による別の紙包装容器は、外側熱可塑性材料層、紙基材層、内側熱可塑性材料層の各構成層を少なくとも含む包材より形成された紙包装容器であって、

該内側熱可塑性材料層が、線形低密度ポリエチレン、好ましくは、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.910～0.930、好ましくは、0.922～0.927の平均密度、示差走査熱量測定法による115℃以上のピーク融点、5～15、好ましくは9～11のメルトフローインデックス、1.3～1.8、好ましくは1.45～1.55のスウェリング率の特性パラメータを有することを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

第1図は、この発明の紙容器用包材の一実施例の層構成を示す概略断面図である。

第2図は、この発明の紙容器用包材を使用して充填することができる充填機の概略図

である。

第3図は、この発明の紙包装容器の縦線シール部分の一実施例の層構成を示す概略断面図である。

第4図は、この発明の紙包装容器にプルタブを形成する部分の一実施例の層構成を示す概略断面図である。

第5図は、この発明の紙包装容器にスパウトを形成する部分の一実施例の層構成を示す概略断面図である。

第6図は、この発明の紙包装容器に用いられるストリップテープの実施例の層構成を示す概略断面図である。

10

発明を実施するための最良の形態

この発明をいかに実施するかを以下に示す。

この発明による好ましい態様の紙容器用包材は、最外熱可塑性材料層、紙基材層、接着性熱可塑性材料層、例えばアルミニウムからなるバリア層、最内熱可塑性材料層の各構成層を少なくとも含み、これらの各層が上記の順序で積層されてからなる。

15

この発明において用いることができる紙基材としては、通常、クラフトパルプから作られ、優れた強度と低吸水性が求められる。その種類として、晒紙(FBL)、未晒紙(UBL)、晒と未晒との抄き合わせ紙(DUPLEX)、クレーコート紙及び多層抄き合わせ紙(MB)などがあり、この発明においていずれでもよい。

20

この発明による一態様の紙包装容器には、包材の2の端面間にある最内層の不連続区間を液密用にカバーするストリップテープが存在する。具体的には、包材を長手方向の縦線シールによりチューブ状に成形しこの包材内に被充填物を充填して包材の横断方向に横

線シールを施し、最終的にブリック状（平行6面体）の他、四角を越える多角柱状、6角柱状、8角柱状などに成形する場合、第3図に示すように、包材20、20の縦線シール部分における包材端面20aを保護するために、最内層26の段差区間を液密用にストリップテープ27でカバーする。

- 5 また、第4図に示すように、包装容器に2層プルタブ29a、29bを設けるために、容器器壁（通常上面）に貫通孔20b、20bが形成されその貫通孔20b、20bを覆うようにストリップテープパッチ28が最内層26に貼着されている。

- 10 更に、第5図に示すように、包装容器にスパウト30を設けるために、容器器壁（通常上面）に貫通孔20b、20bが形成されその貫通孔20b、20bを覆うようにストリップテープパッチ28が最内層26に貼着されている。

- 15 この発明の積層包材を積層するために用いられる接着性樹脂層は、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し特定の特性パラメータを有するLLDPE、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）及びアイオノマーから選ばれたものからなる。このLLDPEは、この発明の好ましい態様において、バリア層と最内熱可塑性材料層との間の接着剤層として、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915の平均密度、88～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び2～15μmの層厚の特性パラメータを有するものである。このLLDPEの使用により、高温で押し出しても最内熱可塑性材料層を種々のバリア層と良好に接合させることができる。
- 20 これにより、包材製造の際に必要な押出積層特性を向上させ、それによるコンバーティング特性において良好な性能を示し、包材の製造が容易となる。

また、このLLDPEは、更に別の好ましい態様において、紙基材層とバリア層との間の接着性熱可塑性材料層として、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.890～0.925の平均密度、88～103℃のピーク融点、

10～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び10～25 μ mの層厚の特性パラメータを有するものである。このLLDPEの使用により、包材製造の際の押出積層特性及びそれによるコンバーティング特性が優れているので、包材積層の製造が非常に良好に行うことができる。

5 更に、押出しラミネート加工法により金属と接着性を有するエチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）や、エチレン-メタクリル酸ビニル共重合体の分子間を金属イオンで架橋したアイオノマー（IO）の合成樹脂を用いて、これらの製膜層を接着層として積層することもできる。その層の厚さは、10～50 μ 程度の接着剤層を利用するのが好適であり、好ましくは、接着剤層は、層厚10 μ ～18 μ のEVA又はIOである。

10 この発明による紙容器用包材は、最外樹脂層がまだ積層されていないセミマテリアルの外側表面に設けられた印刷によるインキ層若しくは、シール性を有する外側樹脂層の外側表面に形成されたインキ層を少なくとも含むことができる。インキは、フレキソ印刷用
15 水性若しくは油性のインキ、グラビア印刷用の油性インキ、オフセット印刷用の硬化性インキなどがあり、この発明の好ましい紙容器用包材の態様において、インキ層が、このイ
15 インキ層と接着するアンカー剤層に含まれる成分と一部共通の成分（例えば、イミン系など）を含む。

この発明の紙容器用包材において、包材外側表面に積層された熱可塑性材料層を含む。
この材料樹脂層は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン系共重合体などのポリオレフィン系樹脂であり、従来から用いられていた低密度ポリエチレン（LDPE）の
20 他に、内容物に対する耐性（耐油性、耐酸性、耐浸透性など）に優れた線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレンやポリエチレンを含む共押出しフィルムなどである。

この発明の好ましい態様において、最外熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.925の平均密度、88

～103℃、好ましくは93～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び10～25μm、好ましくは10～20μmの層厚の特性パラメータを有するものである。この材料を使用することにより、折目線が付けられた連続した紙基材層を含む包材を、この包材の一方の端部の最内層と他方の端部の最外層とを重ねて縦線シールして長手方向にチューブ状に成形する際に、
5 最内層と最外層とを迅速に広域温度範囲でヒートシールすることができ、より強靱なシール強度を可能にする。

この発明の紙容器用包材の態様において、前記包材の内側積層体にバリア層を有する。バリア層としては、アルミ箔、金属／無機酸化物薄膜、エチレンビニルアルコール共重合
10 体層（EVOH層）、ナイロン層、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニリデンコートフィルムから選ばれた少なくとも1つからなる。ここで、バリア層としての無機酸化物の蒸着フィルムとしては、例えば、ポリオレフィン、ナイロン、ポリエステル、ポリビニルアルコール等の厚さ10～30μ程度の熱可塑性樹脂フィルムに対して、酸化珪素、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機酸化物による厚さ100～5000Å好ましくは200～1000Å程度の薄膜層を、真空
15 蒸着、スパッタリング、化学蒸着、プラズマ化学蒸着（PCVD）等によって形成したものが利用される。

バリア層のアルミ箔若しくはアルミニウムの薄膜層を構成するアルミニウムとしては、通常アルミニウム金属を使用することができる。この態様において、アルミニウムの薄膜層を形成する方法としては、イオンビーム法、電子ビーム法等の真空蒸着法、スパッタ
20 リング法等によって蒸着膜を構成することによって形成することができる。

上記において、アルミニウムの薄膜層の厚さとしては、十分な遮光性を得るために、通常、10nm～200nm位であることが好ましく、特に、この発明においては、20～150nm位が望ましい。上記において、アルミニウムの薄膜層の厚さが厚くなるにつ
25 れ、全光線透過率は低下するが、印刷層等の遮光性を考慮しない場合、アルミニウムの薄

膜層の厚さが、80 nmにおいて、全光線透過率0%となる。

この発明において、アルミニウムの薄膜層の厚さについては、最終的な包装形態、印刷層の有無、その存在する位置等に応じて、また要求物性等に応じて調整することができる。

- 5 この発明において用いることができるバリア層としては、また、バリアー性フィルムがある。これを構成する樹脂のフィルムとしては、EVOHやポリビニルアルコールなどのバリア樹脂層、無機酸化物の蒸着膜、あるいはアルミニウムの蒸着膜等を形成し得る樹脂のフィルムであればよく、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム等のポリエステル系樹脂のフィルム、6ナイロンフィルム、66
10 ナイロンフィルム、610ナイロンフィルム、612ナイロンフィルム、11ナイロンフィルム、12ナイロンフィルム、メタキシレンジアミンと2塩基酸との縮合によるポリアミドフィルム等のポリアミド系樹脂フィルム、ポリカーボネート系樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂フィルム、ポリビニルアルコール系樹脂フィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム、
15 ポリ塩化ビニリデン系樹脂フィルム、ポリスチレン系樹脂フィルム、ポリ（メタ）アクリル系樹脂フィルム、ポリアクリルニトリル系樹脂フィルム、ポリアセタール系樹脂フィルム、フッ素系樹脂フィルム、その他の樹脂フィルムを使用することができる。

- 次に、この発明において、無機酸化物の薄膜層を構成する無機酸化物としては、例えば、ケイ素酸化物（SiO_x）、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム等を使用することができる。更に、この発明においては、無機酸化物としては、
20 一酸化ケイ素と二酸化ケイ素との混合物、あるいはケイ素酸化物と酸化アルミニウムとの混合物であってもよい。

この発明において、無機酸化物の薄膜層を形成する方法としては、イオンビーム法、電子ビーム法等の真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ化学蒸着法（PCVD法）等

によって蒸着膜を構成することによって形成することができる。上記において、無機酸化物の薄膜層の厚さとしては、十分なバリアー性を得るために、通常、10 nm～200 nm位であることが好ましく、特に、この発明においては、20～150 nm位が望ましい。上記において、無機酸化物の薄膜層の厚さが、150 nmを超えると、特に、200 nm

5 を超えると、無機酸化物の薄膜層にクラック等が入りやすくなり、そりによりバリアー性が低下するという危険性があると共に、材料コストが高くなるという問題点であるので好ましくはない。

上述したバリア層は、好ましくは、5～15 μm の薄層であり、5 cc/m²24hratm (23℃ 85%RH) 未満の酸素透過率を有する。

- 10 この発明において、最内熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915、好ましくは0.905～0.910の平均密度、88～103℃、好ましくは93～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率 (Swelling Ratio, SR) 及び20～50 μm 、好ましくは20～30 μm の層厚の特性パラメータを有する。
- 15

- この発明の好ましい態様において、シール性最内層の線形低密度ポリエチレン含有ポリマーが、1.4～1.6のスウェリング率 (Swelling Ratio, SR) を有する。より具体的に上記パラメータを説明すると、この「膨潤・スエル」とは、押出し物がダイ・オリフィスを出た直後に横断面積が増し、押出し物の全体として体積が増大する現象と指し、この発明におけるスウェリング率とは、メルトフローレイト (MFR) 測定
- 20 のための J I S 試験方法における測定条件と同じ条件で、ダイから出た押出し物の横断寸法、すなわち、直径の膨張率を指す。

この発明の別の態様において、内側熱可塑性材料層は、線形低密度ポリエチレン、好ましくは、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.9

1.0～0.930、好ましくは、0.922～0.927の平均密度、示差走査熱量測定法による115℃以上のピーク融点、5～15、好ましくは9～11のメルトフローインデックス、1.3～1.8、好ましくは1.45～1.55、より好ましくは1.5及びその近傍のスウェリング率の特性パラメータを有する。

- 5 より具体的に上記パラメータを説明すると、示差走査熱量測定法によるピーク融点は、1本のピークの場合、115℃を超えかつ平均密度は0.920以上である必要があり、複数本のピークの場合、そのうちの1本が115℃を超えかつ平均密度は0.915以上である必要がある。

- このような最内熱可塑性材料層としては、例えば、メタロセン触媒を用いて重合した
10 狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) を少なくとも含有するブレンドポリマーがある。このmLLDPEとしては、例えば、二塩化ジルコノセンとメチルアルモキサンの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキサンとの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体を使用することができる。メタロセン触媒は、現行の触媒が、活性点が
15 不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである。

- mLLDPEの樹脂として、具体的には、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エボリュー」、米国、エクソン・ケミカル (EXXONCHEMICAL) 社製の商品名「エクザクト (EXACT)」、米国、ダウ・ケ
20 ミカル (DOWCHEMICAL) 社製の商品名「アフィニティー (AFFINITY)」、商品名「エンゲージ (ENGAGE)」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α -オレフィン共重合体を使用することができる。

この発明において、上記特性パラメータを示す限り、mLLDPE樹脂以外の樹脂を使用することができる。また、mLLDPE単独では上記特性パラメータを得ることが難

しいので、他のポリマー成分をブレンドすることができる。

ここで、「他のポリマー」とは、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン系共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂であり、従来から用いられていた低密度ポリエチレン（LDPE）の他に、内容物に対する耐性（耐油性、耐酸性、耐浸透性など）に優れた線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレンやポリエチレンを含む共押出し樹脂などである。

ブレンドされる低密度ポリエチレンの密度としては $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ である。分子量としては $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ 、メルトフローレイト（MFR）としては $0.1 \sim 20 \text{ g/10min}$ である。なお、基本的には無添加のものを使用するが、用途に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、難燃化剤、無機および有機充填剤、塗料、顔料等の各種添加剤を適宜、添加しても構わない。

mLLDPEのメタロセン触媒は、重合活性点が単一（シングルサイト）であることを特徴とし、この触媒を用いて重合したエチレン- α オレフィン共重合体は従来のチグラ触媒に見られるマルチサイト触媒を用いて得られるエチレン- α オレフィン共重合体では得られない優れた特性を有している。

シングルサイト触媒の代表的なものとして、メタロセン触媒、所謂、カミンスキー触媒がある。このメタロセン触媒はメタロセン系遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物からなる触媒であり、メタロセン系遷移金属化合物としては例えば、ジルコニウム系化合物、チタニウム系化合物、シリカ系化合物が挙げられるが、この発明はこれらに限定されない。また、有機アルミニウム化合物としてはアルキルアルミニウム、鎖状あるいは環状アルミノキサンが挙げられるが、この発明はこれらに限定されない。重合方法としては溶液重合法、気相重合法、スラリー重合法等があるが、何れも特に限定されない。

エチレンと共重合されるモノマーである α オレフィンとしては、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1が掲げられる。これらの α オレフィ

ンは単独で使用してもよく、二以上を混合して使用してもよい。

エチレンと α オレフィンの混合比率は1～20重量%が好ましく、重合されたエチレン- α オレフィン共重合体の密度としては0.900～0.915 g/cm³が望ましく、より好ましくは、0.905～0.910 g/cm³である。0.900 g/cm³より小さい場合ではフィルム成形時での離ロール性やフィルムの滑り性が悪くなるからである。また、0.915 g/cm³よりも高い密度では、フィルムの柔軟性や低温シール性が劣り、封緘性が低下するからである。分子量としては $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ 、メルトフローレイト (MFR) としては3.0～30 g/10min、より好ましくは、10～20 g/10minである。ピーク融点は、88～103℃、好ましくは、93～103℃である。

尚、エチレン- α オレフィン共重合体には各種の酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、難燃化剤、無機および無機充填剤、染料、顔料等を適宜、添加してもよい。低密度ポリエチレンはチグラ-触媒である従来のマルチサイト触媒を用いて得られものであればよく、触媒の種類や重合方法には特に限定されない。

この発明の好ましい態様において、紙容器用包材が、最内層が狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915、好ましくは0.905～0.910の平均密度、88～103℃、好ましくは93～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率 (Swelling Ratio, SR) 及び20～50 μ m、好ましくは20～30 μ mの層厚の特性パラメータを有することは、上述のとおりである。

このような最内熱可塑性材料層としては、上述のように、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α ・オレフィン共重合体がある。この発明に好ましい態様においては、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン- α オレフィン共重合体と、マルチサイト触媒を用いて重合した低密度ポリエチレンとから成るものを用いることができる。また、紙

容器の最内層以外の層については特に制限されるものではない。

メタロセン触媒で重合して得られたエチレン- α オレフィン共重合体がシール性等の封緘性、耐衝撃性を維持するために必要な成分の配合割合は、50重量%以上、好ましくは、55~75重量%、より好ましくは55~65重量%である。前記の範囲以外、特に

5 50重量%未満では良好な封緘性や耐衝撃性が得られず、また、65重量%では、加工性、積層性が低下し好ましくはない。

次にマルチサイト触媒で重合して得られた低密度ポリエチレンがフィルム成形性等の溶融張力を高めるのに必要な配合割合は、50重量%以下が好ましく、より好ましくは、45~25重量%、更に好ましくは、45~35重量%であり、上記範囲を越えると良好

10 な封緘性や耐衝撃性が得られないので望ましくはない。

これらの樹脂を調整する方法としては任意の方法が採用でき、例えば、各成分を配合し、ブレンダー、ミキサー等で混合した後、二軸混練押出機やミキシングロール、バンバリーミキサー等で溶融混練する方法やペレット同士で混合するドライブレンド法の何れでも構わない。

15 この態様では、メタロセン触媒で重合して得られたエチレン- α オレフィン共重合体と、マルチサイト触媒で重合して得られた低密度ポリエチレンとから成ることを特徴としている。したがって、メタロセン触媒で重合したエチレン- α オレフィン共重合体の特徴である狭分子量分布 ($M_w/M_n \leq 3$)、狭組成分布を示し、分子構造的に整ったポリマーであり、その物性としては引張強度、耐衝撃強度、引裂強度、低温シール性に優れ

20 る特徴を保持し、かつ、マルチサイト触媒で重合した低密度ポリエチレンの特徴の一つである高溶融張力の特性から、分子の絡み合いが大きくなる。したがって、フィルム成形性や夾雑物シール性を高めることができる。

また、押出製膜性が良いので滑剤等の添加剤の濃度を低くすることができるのでシール性に対する障害が低減化され、封緘性の特徴を最大限まで引き出すことができ、さらに

添加剤による内容物の味覚や成分への影響が小さく、封緘性に優れるので、内容物保護性を損なわれない優れた紙容器を得られる。

この発明を実施する液体食品充填分野では、連続した紙製包材を長手方向にチューブ状に成形し、チューブ状包材内に果汁、茶、液体乳製品などの被充填物を充填し、チューブ状包材の横断方向に所定間隔毎に横線シールを施しかつ横線シール部に沿って包材を切断して得られたブリック形状の紙製包装容器及び、紙製包材を所定の形状に裁断し、容器縦方向にシールしたブランクスを得、ブランクスの底をシールした後に上部開口から液体製品の被充填物を充填し、上部をシールして得られたゲブルトップ状（屋根型）の紙製包装容器などである。

- 10 成形されるこの発明における紙容器の例は、加工紙製容器（ワンピースタイプ、ツーピースタイプ、スリーピースタイプ等の容器）、コンポジット缶、インサート成形容器、二重容器等に組み立てられることもできる。この場合、包材を複合紙容器の展開図通りに打ち抜き、罫線加工した後、罫線に沿って折り曲げてシールすることにより各種形態の紙容器にする。この際、シールする方法としては、ヒートシール、フレイムシール、ホット
- 15 エアーシール、超音波シール、高周波シール等がある。また、充填機ではこれら積層体がロール状、スリーブ状あるいはカップ状に供給されて、内容物を充填後、上記の各種シール方法を用いて密封されて紙容器が成形される。

次いで、この発明による紙容器用包材の製造法を説明する。

- 通常のパッケージ材料をラミネートする方法、例えば、ウエットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ共押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、その他等で行うことができる。この発明においては、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理等の前処理をフィルムに施すことができ、また、例えば、イソシアネート系（ウレタン系）、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等の
- 20

アンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系、その他等のラミネート用接着剤等の公知のアンカーコート剤、接着剤等を使用することができる。

5 上述のように、この発明において、種々のラミネート方法が可能であるが、この発明による積層包材においては、押し出しラミネーション法を利用して包材を製造する際に、この発明によるメリットをより多く得ることができる。

それは、この発明による好ましい態様においては、押し出しラミネートする樹脂が、平均密度、ピーク融点、メルトフローインデックス、スウェリング率及び層厚において最適に調整された特性パラメータを有するからであり、そのために、包材製造における押出
10 積層特性並びにそれによる良好なコンバーティング特性示すからである。

包材の製造法において、押し出しラミネートする際の接着性樹脂層を構成する押し出し樹脂としては、この発明に係る包材を構成する最外熱可塑性材料層、接着剤層、接着性熱可塑性材料層層及び、最内熱可塑性材料層において使用される材料の他、例えば、ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイ
15 ソブテン、ポエイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-メタクリル酸共重合体、あるいはエチレン-アクリル酸共重合体等のエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体、あるいはそれらを変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、その他等を使用することができる。

20 また、ドライラミネート法を利用する場合は、その際の接着剤層を構成する接着剤としては、具体的には、ドライラミネート等において使用される2液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエステルウレタン系接着剤、ポリエーテルウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤、その他等を使用することができる。

この発明による包材の一例を図1に示す。この例では、最外熱可塑性材料層21、紙基材層22、接着性熱可塑性材料層23、バリア層24、接着剤層25、最内熱可塑性材料層26の各構成層からなる。

これらの包材は、例えば、折目線が付けられた包材であり、この包材を長手方向の縦線シールによりチューブ状に成形し、チューブ状に成形された包材内に被充填物を充填し、チューブ状包材の横断方向に横線シールを施し、先ず、クッション形若しくは枕状の一次形状に成形し、包材が帯状の場合は一定間隔に個々に切断し、折目線に沿って折畳んでブリック状（平行6面体）最終形状に成形される。

この発明にかかる積層包材を使用する充填包装機の一例の概要を、第2図に示す。この例に示す充填機では、最内層に熱可塑性材料層を有しロール状に巻かれた包装材料ウェブ1を巻き出し、ローラにより充填機内を搬送し、ストリップテープ2をストリップテープアプリケーションタ3により、包装材料ウェブの一端に接合し、滅菌剤槽4内を包装材料ウェブが通過して滅菌し、エアーナイフ5により滅菌剤を除去し、成形ローラ6によりチューブ状に成形し、そのチューブ内に充填パイプ7から液体食品を充填し、縦線シールエレメント8によりチューブ縦方向にシールし、このチューブを包装容器1個分に相当する長さ分だけ下方に送りながら、ヒートシール装置のシールジョー10及び対向ジョー11により挟持し、横断方向にヒートシールし、同時に枕状充填包装容器12に連続的に成形し、引き続きその下流で繋がった枕状包装充填容器のシール帯域の切断予定部を切断し、個々の包装充填容器13にナイフなどにより切り離し、切り離された枕状容器14の上下のフラップを折り曲げ、ファイナルホルダー14により最終形態の包装充填容器11に成形する。

この発明においては、紙容器を製造する別の例で説明すると、この発明による包装材料から所定形状の紙容器を製造する罫線加工した紙容器用ブランク板を打ち抜き、次いで、ブランク板の端縁を重ね合わせ、溶着部を形成してスリーブを製造する。次に、スリーブを充填機に装着し、その底部部分を所定の罫線に沿って折り込み熱風処理により熱融着し

て、底部を形成し、次いで頂部の開口部から内容物を充填し、しかる後、その頂部部分を所定の野線に沿って折り込んで熱風処理により熱融着して、例えば、ケーブルトップ型の形状をした頂部を形成して、充填包装した包装製品を製造することができる。上記に挙げた例は、この発明にかかる包装用容器の一例を例示したに過ぎないものであり、これによってこの発明は限定されるものではない。

第3図に、包材端面を単層ストリップテープで保護する態様を示すが、この発明においては、ストリップテープを積層体にする事ができる。その実施例の一部剥離図を、第6図の(A)および(B)に示す。この(A)の態様では、高密度ポリエチレン(HDPE)からなる中央層32と、この発明によるシール面層の両側層31、32との積層体からなる。また、(B)の態様では、ポリエステル(PET)からなる中央層32と、この発明によるシール面層の2層両側層31a、b、33a、bとの積層体からなる。

この発明にかかる包装用容器は、例えば、牛乳、乳酸菌飲料、液体スープ、果汁飲料、麦茶、緑茶、ウーロン茶、酒類、調味料、医薬品、化粧品、塗料、接着剤、インキ、現像液、エッチング液、その他等の液体製品を充填包装に適用することができるものであるが、好ましくは、液体食品である。

実施例

この発明を以下の実施例により具体的に説明する。

<実施例1-1>

厚さ9 μ mのアルミニウム箔の一面に、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン(mLLDPE)と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして0.910の平均密度、97℃のピーク融点、15のメルトフローインデックス、1.5のスウェリング率及び13 μ mの層厚の接着剤層を溶融押出しして、メタロセン

触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.907 の平均密度、96℃ のピーク融点、14 のメルトフローインデックス、1.5 のスウェリング率及び 25 μ m の層厚の最内熱可塑性材料層を積層してアルミニウム箔／接着剤層／最内熱可塑性材料ブレンド層からなる積層フィルムを作成する。

同時に、高圧法による低密度ポリエチレン (密度 = 0.920 g/cm³、MI = 5.1) を厚さ 20 μ m で紙基材 (坪量 = 320 g/m²) 上に押出温度 330℃ にて押出コーティングして最外熱可塑性材料層を積層する。次いで、低密度ポリエチレン／紙基材の紙側とアルミニウム箔積層体のアルミニウム箔側とを、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.920 の平均密度、99℃ のピーク融点、17 のメルトフローインデックス、1.5 のスウェリング率及び 12 μ m の層厚で接着性熱可塑性材料層を溶解押出しして、積層して図 1 に示す積層構成の連続した長尺の積層包材を得る。

この包材を用いて、第 2 図に示す充填機にてブリック形状の液体食品充填包装体を得る。得られた包装体及び充填機中の縦線シールのシール可能温度範囲及び、横線シールの可能温度範囲並びにシール強度を評価する。

<実施例 1-2>

実施例 1-1 において、最外熱可塑性材料層の高圧法による低密度ポリエチレンの代わりに、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.915 の平均密度、95℃ のピーク融点、17 のメルトフローインデックス、1.5 のスウェリング率及び 18 μ m の層厚の熱可塑性材料を用いたこと以外、実施例 1-1 と同様に包材、更にブリック型の紙容器を作製する。更に、得られる紙容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。紙層外面に印刷されていた図柄模様色彩は、この透明最外熱可塑性材料層を透過して

鮮明にかつ光沢を持って外部から目視することができる。

<実施例 1-3>

実施例 1-1 において、アルミニウム箔の代わりに、8 μ m のポリエステルフィルムにプラズマ励起化学蒸着法でシリコン酸化物 (SiO_xCy) を蒸着したバリアフィルムを用いたこと以外、実施例 1-1 と同様に包材、更にブリック型の紙容器を作製する。更に、得られる紙容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

<比較例 1-1>

実施例 1-1 において、最内熱可塑性材料層及び接着剤層として高圧法による低密度ポリエチレン (密度 = 0.920 g/cm^3 , $\text{MI} = 5.1$) を用いたこと以外、実施例 1-1 と同様に包材、更にブリック型の紙容器を作製する。更に、得られる紙容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

<比較例 1-2>

実施例 1 において、接着剤層として高圧法による低密度ポリエチレン (密度 = 0.920 g/cm^3 , $\text{MI} = 5.1$) を用い、最内熱可塑性材料層としてインフレーション法により低密度ポリエチレンと接着性樹脂とを張り合わせたフィルムを用いたこと以外、実施例 1-1 と同様に包材、更にブリック型の紙容器を作製する。更に、得られる紙容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

<比較例 1-3>

実施例 1-1 において、最内層の熱可塑性材料の代わりに、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.915 の平均密度、95℃ のピーク融点、17 のメルトフローインデックス、1.3 のスウェリング率及び 18 μ m の層厚の熱可塑性材料を用いたこと以外、実施例 1 と同様に包材、更にブリック型の紙容器を作製する。更に、得ら

れる紙容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

実施例 1-1、1-2、1-3 と比較例 1-1、1-2、1-3 とを、上記の縦線シールのシール可能温度範囲及び、横線シールの可能温度範囲並びにシール強度を評価する。その結果、実施例において比較例より優れていることが判明した。

- 5 例えば、実施例 1-2 と比較例 1-2 とを比較すると、実施例 2 では、縦線シールのシール可能温度範囲が 80% 以上低温側に広がり良好なシール性能を示し、また横線シールの可能温度範囲が 20% 以上も広がって包装充填時のシールがより容易・簡易になったことを実証している。更に、横線シールのシール強度に関しては、実施例 1-2 と比較例 1-2 とを比較すると、30～40% 改善していた。
- 10 また、最内熱可塑性材料層の夾雑物シール性（シールすべき箇所の最内熱可塑性材料層間に、酸化物や残留食品などの夾雑物が存在しても良好にシールできるかの性能）を評価する。その結果、夾雑物シール性に優れている。

<実施例 2-1>

実施例 1-1 と同様に、積層して第 1 図に示す積層構成の長尺の積層包材を得る。

- 15 この包材を用いて、第 2 図に示す充填機にて、第 6 図に示す積層構成のストリップテープ 2 を用いて、ブリック形状の液体食品充填包装体を得る。このストリップテープのシール面層は、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン（mLLDPE）と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.915 の平均密度、96℃ のピーク融点、15 のメルトフローインデックス、1.49 のスウェリング率の
- 20 シール面層を PET フィルム面に溶融押出して積層してシール面層/PET 層/シール面層からなる 10mm 幅の積層ストリップテープである。得られた包装体及び充填機中の縦線シールのシール可能温度範囲及びシール強度を評価する。

<実施例 2-2>

実施例 2-1 において、最外熱可塑性材料層の高圧法による低密度ポリエチレンの代わりに、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.915 の平均密度、95℃ のピーク融点、17 のメルトフローインデックス、1.5 のスウェリング率及び 18 μ m の層厚の熱可塑性材料を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様に包材、更にブリック型の紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して評価する。良好にも、縦線シールに関して、80% もシール温度領域が広がった。

<実施例 2-3>

実施例 2-1 において、アルミニウム箔の代わりに、8 μ m のポリエステルフィルムにプラズマ励起化学蒸着法で炭素含有シリコン酸化物 (SiO_xC_y) を蒸着したバリアフィルムを用いたこと以外、実施例 2-1 と同様に包材、更にブリック型の紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

<比較例 2-1>

実施例 2-1 において、最内熱可塑性材料層及び接着剤層として高圧法による低密度ポリエチレン (密度 = 0.920 g/cm³, MI = 5.1) を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様に包材、更にブリック型の紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

<比較例 2-2>

実施例 2-1 において、接着剤層として高圧法による低密度ポリエチレン (密度 = 0.920 g/cm³, MI = 5.1) を用い、最内熱可塑性材料層としてインフレーション法により低密度ポリエチレンと接着性樹脂とを張り合わせたフィルムを用いたこと以外、実施例 1 と同様に包材、更にブリック型の紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

＜比較例 2－3＞

実施例 2－1 において、最内層の熱可塑性材料の代わりに、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.915 の平均密度、95℃ のピーク融点、17 のメルト
5 フローインデックス、1.3 のスウェリング率及び 18 μm の層厚の熱可塑性材料を用いたこと以外、実施例 2－1 と同様に包材、更にブリック型の紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

＜比較例 2－4＞

実施例 2－1 において、本発明によるストリップテープの代わりに、中間層のポリエ
10 ステル (PET、アモルファス PET を含む) を挟んで LDPE を両面に積層した従来のストリップを用いたこと以外、実施例 1 と同様に包材、更にブリック型の紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

実施例 2－1、2、3 と比較例 2－1、2、3、4 とを、上記の縦線シールのシール可能温度範囲並びにシール強度を評価する。その結果、実施例において比較例より優れて
15 いることが判明した。例えば、実施例 2－1 と比較例 2－1 とを比較すると、実施例 2－1 では、縦線シールのシール可能温度範囲が 100% 以上低温側に広がり良好なシール性能を示し、包装充填時のシールがより容易・簡易になったことを実証している。更に、シール強度に関しては、実施例 2－2 と比較例 2－2 とを比較すると、30～40% 改善していた。更に、実施例 2－1、2、3 と比較例 2－4 とを比較した場合、第 2 図による充
20 填機を用いた充填包装速度は、70% 速めても縦線シール部分におけるシール不良が、実施例において示し、包装充填の作業性が向上することが判る。

＜実施例 3－1＞

高圧法による低密度ポリエチレン (密度 = 0.920 g/cm^3 、MI = 5.1) を厚さ 20 μm で紙基材 (坪量 = 320 g/m^2) 上に押出温度 330℃ にて押出コーティン

グして外側熱可塑性材料層を積層すると共に、引き続き、紙基材の内側裏面に、0.925の平均密度、示差走査熱量測定法による116℃のピーク融点、10のメルトフローインデックス、1.5のスウェリング率の特性パラメータを有するmLLDPEを35 μ mの層厚で積層する。

- 5 この包材から、罫線加工した紙包装容器用ブランク板を打ち抜き、次いで、ブランク板の端縁を重ね合わせ、溶着してスリーブを製造する。次に、スリーブを液体食品充填機に装着し、その底部部分を所定の罫線に沿って折り込み熱風処理により熱融着して、底部を形成し、次いで頂部の開口部から内容物を充填し、しかる後、その頂部部分を所定の罫線に沿って折り込んで熱風処理により熱融着して、ゲーベルトップ型の形状をした包装製品を製造する。得られた包装体の頂部シールの可能温度範囲並びにシール強度を評価する。
- 10

<実施例3-2>

- 実施例3-1において、内側熱可塑性材料層のmLLDPEの代わりに、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン(mLLDPE)と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして0.925の平均密度、示差走査熱量測定法による118℃のピーク融点、11のメルトフローインデックス、1.5のスウェリング率の特性パラメータを有する35 μ mの層厚のブレンドポリマーを用いたこと以外、実施例1と同様に包材、更に紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。
- 15

<実施例3-3>

- 20 実施例3-1において、内側熱可塑性材料層のmLLDPEの代わりに、0.925の平均密度、示差走査熱量測定法による118℃のピーク融点、11のメルトフローインデックス、1.5のスウェリング率の特性パラメータを有する35 μ mの層厚のLLDPEを用いたこと以外、実施例1と同様に包材、更に紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

＜比較例 3-1＞

実施例 3-1 において、内側熱可塑性材料層の mLLDPE の代わりに、高圧法による低密度ポリエチレン（密度＝0.923、MFI＝4、示差走査熱量測定法による 113℃ のピーク融点、1.8 のスウェリング率）を用いたこと以外、実施例 3-1 と同様に包材、更に紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

＜比較例 3-2＞

実施例 3-1 において、内側熱可塑性材料層の mLLDPE の代わりに、下記パラメータを有する低密度ポリエチレン（密度＝0.925、MFI＝3、示差走査熱量測定法による 110℃ のピーク融点、1.7 のスウェリング率）を用いたこと以外、実施例 3-1 と同様に包材、更に紙包装容器を作製する。更に、得られる紙包装容器及び包装充填に関して実施例と同様に評価する。

実施例 3-1、3-2、3-3 と比較例 3-1、3-2 とを、上記の頂部シール可能温度範囲及び、そのシール強度を評価する。その結果、実施例において比較例より優れていることが判明した。

例えば、実施例 3-1 と比較例 3-1 とを比較すると、実施例 3-1 では、シールの可能温度範囲が 20% 以上も広がって包装充填時のシールがより容易・簡易になり、しかも頂部シール強度に関しては、実施例 3-1 ではサンプルについて漏れ率が 0% であるが、熔融熱可塑性材料層内にピンホール、発泡、ブリスター等が発生し、比較例ではサンプルについて 5～10% も漏れが観られた。

また、最内熱可塑性材料層の夾雑物シール性（シールすべき箇所の最内熱可塑性材料層間に、酸化物や残留食品などの夾雑物が存在しても良好にシールできるかの性能）を評価する。その結果、夾雑物シール性に優れている。

上記実施例に実証されるこの発明により、以下の効果を奏する。

この発明の紙容器用包装材料は上記の構成になっているため、この紙容器用包材は、包材製造の際に必要な押出積層特性並びにそれによるコンバーティング特性において良好な性能を有し、包材の製造が容易であり、迅速にヒートシールすることができ、より強靱なシール強度を可能にし、かつ、充填内容物の温度に影響を受けず良好なシールが得られ、すなわち、夾雑物シール性が向上し、封緘性に優れている。また、保香性若しくは品質保持性を有する。

また、包装充填時に、シール可能温度範囲が広がるので、充填内容物の温度に影響を受け難く高い温度でも低い温度でも良好なシールが得られ、例えば、充填機等でのシール温度を通常のそれらを使用すに時よりも、低い温度に設定することができることから、バリア層に無機酸化物の薄膜層、アルミニウムの薄膜層等を用いても熱ダメージを低減でき、ひいてはバリアー劣化等を抑えることができる。

この発明の紙包装容器は上記の構成になっているため、シールする際にシール用の熱可塑性材料層内にピンホール、発泡、ブリスターなどが生じず、シール強度が維持でき、液体内容物の漏れがなく、低コストの紙容器とすることができ、従って、紙包装容器への充填包装が容易であり、迅速にヒートシールすることができ、より強靱なシール強度を可能にし、かつ、充填内容物の温度に影響を受けず良好なシールが得られ、保香性若しくは品質保持性を有する。

産業上の利用可能性

この発明によるヒートシールする装置およびその充填機は、包装材料ウェブから成形されたチューブ状包装材料を横断方向にヒートシールし、牛乳、果実飲料等の流動性食品が充填された包装充填容器を製造することができる。

請求の範囲

1. 最外熱可塑性材料層、紙基材層、バリア層、最内熱可塑性材料層の各構成層を少なくとも含み、これらの各層が上記の順序で積層されてからなる紙容器用包材であって、

5 該最内熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915の平均密度、88～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び20～50 μm の層厚の特性パラメータを有することを特徴とする紙容器用包材。

10 2. 最外熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.925の平均密度、88～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び10～25 μm の層厚の特性パラメータを有する、請求の範囲第1項記載の紙容器用包材。

15 3. 該バリア層と最内熱可塑性材料層との間の接着剤層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915の平均密度、88～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び2～15 μm の層厚の特性パラメータを有する、請求の範囲第1項記載の紙容器用包材。

20 4. 該紙基材層とバリア層との間の接着性熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.890～0.925の平均密度、88～103℃のピーク融点、10～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び10～25 μm の層厚の特性パラメータを有する、請求の範囲第1項記載の紙容器用包材。

5. 最外熱可塑性材料層、紙基材層、バリア層、最内熱可塑性材料層の各構成層を少

なくとも含み、これらの各層が上記の順序で積層されてからなる包材より形成された紙包装容器であって、

- 該最内熱可塑性材料層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915の平均密度、88～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び20～50 μm の層厚の特性パラメータを有し、

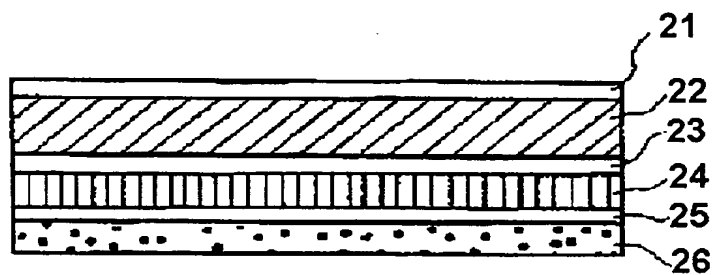
- 該包材の2の端面間にある該最内熱可塑性材料層の不連続区間を液密用にカバーするストリップテープの少なくともシール面層が、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915の平均密度、88～103℃のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び20～100 μm の層厚の特性パラメータを有することを特徴とする紙包装容器。

6. 外側熱可塑性材料層、紙基材層、内側熱可塑性材料層の各構成層を少なくとも含む包材より形成された紙包装容器であって、

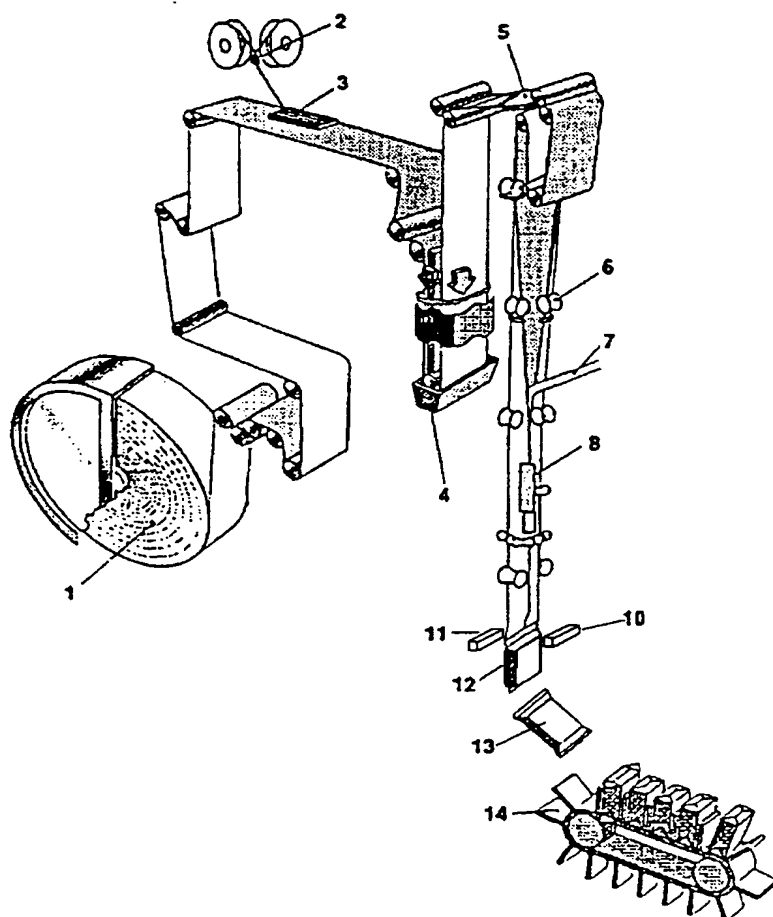
- 15 該内側熱可塑性材料層が、線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.910～0.930の平均密度、示差走査熱量測定法による115℃以上のピーク融点、5～15のメルトフローインデックス、1.3～1.8のスウェリング率の特性パラメータを有することを特徴とする紙包装容器。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第1図

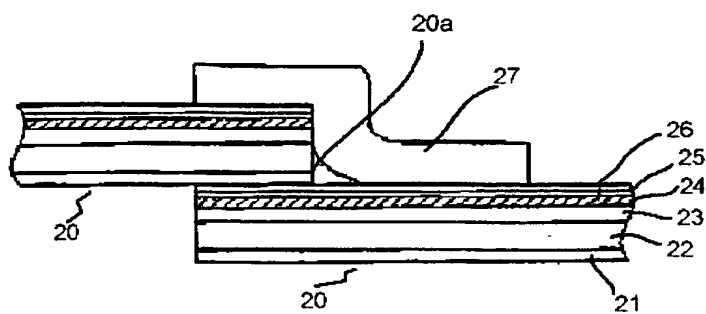


第2図

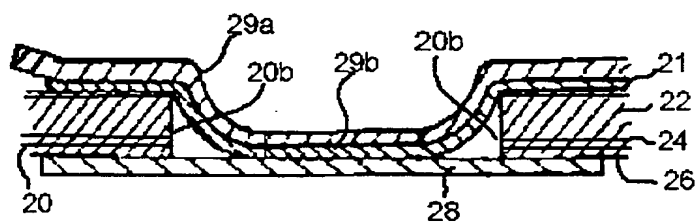


● THIS PAGE BLANK (USPTO)

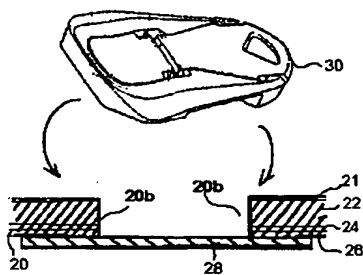
第3図



第4図

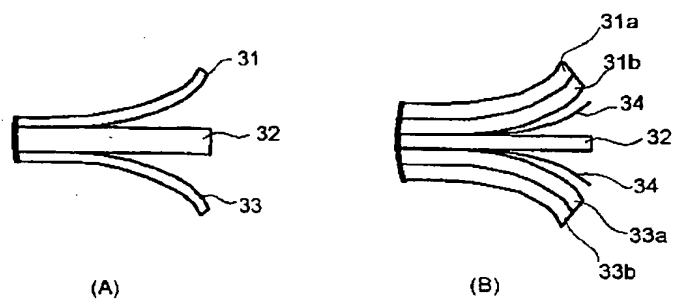


第5図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

第6図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B65D5/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B65D5/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-142455, A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.), 03 June, 1997 (03.06.97), columns 1, 10; Figs.1,10 (Family: none)	1-6
X	JP, 5-209116, A (Du Pont Mitsui Polychem. Co., Ltd.), 20 August, 1993 (20.08.93), Columns 1, 14; Tables 1,7 (Family: none)	1-6
X	JP, 4-97841, A (Du Pont Mitsui Polychem. Co., Ltd.), 30 March, 1992 (30.03.92), pages 1, 7 (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05 April, 2000 (05.04.00)	Date of mailing of the international search report 18 April, 2000 (18.04.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00340

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B65D5/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B65D5/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-142455, A (凸版印刷株式会社), 3. 6 月. 1997 (03. 06. 97) 第 1 欄乃至第 10 欄及び第 1 図乃至第 10 図 (ファミリーなし)	1-6
X	J P, 5-209116, A (三井・デュポンケミカル株式会社), 20. 8 月. 1993 (20. 08. 93) 第 1 欄乃至第 14 欄及び表 1 乃至表 7 (ファミリーなし)	1-6
X	J P, 4-97841, A (三井・デュポンケミカル株式会社), 30. 3 月. 1992 (30. 03. 92) 第 1 頁乃至第 7 頁 (ファミリーなし)	1-6

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 00

国際調査報告の発送日

18.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池田 貴俊



3N 9256

電話番号 03-3581-1101 内線 3360

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PTO 03-429

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 4[1992]-97841

LAMINATE

[Shigenori Ishii and Hiroshi Ito]

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. NOVEMBER 2002
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 4[1992]-97841

Int. Cl. ⁵ :	B 32 B 27/08 27/32 27/36 C 08 L 23/04 51/06
Sequence Nos. for Office Use:	7258 - 4F 8115 - 4F 7107 - 4J 7142 - 4J
Filing No.:	Hei 2[1990]-215073
Filing Date:	August 16, 1990
Publication Date:	March 30, 1992
No. of Claims:	1 (Total of 7 pages)
Examination Request:	Not filed

LAMINATE

[Sekisoutai]

Inventors:	Shigenori Ishii and Hiroshi Ito
Applicant:	Mitui-Du Pont Polychemical Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claim

(1) A laminate characterized by comprising:

/1*

* [Numbers in the right margin indicate pagination in the foreign text.]

THIS PAGE BLANK (uspto)

(A) A modified polyethylene terephthalate layer containing 3-20 mol% of a copolymer component;

(B) A polyethylene composition layer comprising;

(B₁) 70-95 wt% of a resin composition comprising 90-50 wt% of a linear-chain and low-density polyethylene and 10-50 wt% of a low-crystalline or amorphous ethylene- α -olefin copolymer and at the same time, at least a portion of either component or both being graft-modified with an unsaturated carboxylic acid or its anhydride;

(B₂) 5-30 wt% of a tackifier resin; and

(C) A crystalline polyethylene layer formed in the order described.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

This invention pertains to a laminate showing excellent sealability and interlayer adhesion. In particular, it pertains to a laminate suitable for applications to form a heat-sealing inner layer of hot-filling package containers comprising paper, aluminum, polyester, etc., as a base material.

Prior art

Multilayer paper containers have been widely used as containers for fruit juices, yogurt drinks, etc. Those paper containers have a heat-sealable resin layer laminated as an inner layer to carry out heat-sealing at the time of packaging. In this case, an aluminum foil layer may be formed first as an inner layer of paper containers to give gas-barrier and light-shielding abilities, and a heat-sealing resin layer may be formed inside that inner layer. In any case, the heat-sealing resin used in such applications has been mostly an olefinic polymer. Olefinic polymers have not only an excellent heat-sealing capacity but also other excellent characteristics such as excellent softness, no pinhole generation after bending processing, etc. Such heat-sealing layer is also a layer coming into direct contact with the contents such as drinking products, food products, etc., and in this case, olefinic polymers have shortcomings of a tendency to adsorb flavor components and depending on the kind of contents packaged, to change the taste and flavor.

/2

On the other hand, polyethylene terephthalate (abbreviated to PET, below) shows an excellent property for the contents to retain their flavor, but its heat-sealability is poor, and consequently, it has been unsuitable for use as an inner layer of paper containers such as those described above. In addition, in the case of modified PET containing a significant amount of copolymer components such as isophthalic acid, etc., the heat-sealability is better than that of PET, but its softness and pinhole formation resistance are inferior, and consequently, it is not suitable as an inner layer resin of package containers requiring bending processing. Therefore,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the present inventors researched concerning a heat-sealable material having the excellent heat-sealability and flavor-retaining properties of modified PET and at the same time, with the shortcomings of modified PET of poor pinhole formation resistance, etc., alleviated. As a result, they found that the above shortcomings could be alleviated by forming a laminate comprising a specific 3 layers, and the laminate developed was suitable for lamination with materials such as paper, aluminum foil or plastic films of nylon or polyethylene terephthalate, and they applied for a patent as Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-272,400.

According to this patent application, it was possible to prepare a laminate suitable for packaging food and drink products, and especially, the laminate prepared was excellent as a packaging material of various applications because it could be laminated with paper, aluminum foil or other plastic films. However, when it was used as a packaging material requiring hot-filling, the bonding layer was found to be deformed in some occasions possibly due to insufficient interlayer bonding power at high temperature.

Objects of the invention

The present inventors considered the situation described above and researched to improve the high-temperature interlayer bonding power of the 3-layer laminate of the above prior invention applied for patent while maintaining its excellent advantages. As a result, they found that the object could be accomplished by slightly modifying the intermediate layer, which was a bonding resin layer, in the prior invention applied for patent, allowing it to contain a linear-chain low-density polyethylene in addition to a low crystalline or amorphous ethylene- α -olefin copolymer as an ethylene copolymer resin component and carrying out at least partial graft-modification of either of those copolymers or both with an unsaturated carboxylic acid or its anhydride, and they arrived at the present invention. Therefore, the object of this invention is to provide a laminate suitable for packaging food and drink products having flavor, especially packaging by hot-filling.

Another object of this invention is to provide a novel laminate, which can be easily laminated with paper, aluminum foil, plastic film, etc., and used to form paper containers having excellent heat-sealability, pinhole formation resistance and a flavor-retaining property. Still another object of this invention is to provide a laminate having excellent interlayer bonding power, which can be easily prepared by using a co-extrusion method.

Means to accomplish the objects

This invention is a laminate characterized by comprising:

(A) A modified polyethylene terephthalate layer containing 3-20 mol% of a copolymer component;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(B) A polyethylene composition layer comprising;

(B₁) 70-95 wt% of a resin composition comprising 90-50 wt% of a linear-chain and low-density polyethylene and 10-50 wt% of a low-crystalline or amorphous ethylene- α -olefin copolymer and at the same time, at least a portion of either component or both being graft-modified with an unsaturated carboxylic acid or its anhydride;

(B₂) 5-30 wt% of a tackifier resin; and

(C) A crystalline polyethylene layer formed in the order described.

The modified PET of this invention used in a layer directly coming into contact with food or drink products when the laminate is used as a packaging material, that is, the heat-sealing layer has 3-20 mol%, preferably 5-15 mol% of copolymer components in addition to ethylene glycol and terephthalic acid units. The copolymer components may be on either or both sides of the ethylene glycol and terephthalic acid units. Specific examples of such copolymer components include aromatic carboxylic acids such as isophthalic acid, phthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, p-oxybenzoic acid, etc.; aliphatic or alicyclic carboxylic acids such as adipic acid, sebacic acid, cyclohexanedicarboxylic acid, etc.; and diols such as propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, diethylene glycol, triethylene glycol, etc. The use of isophthalic acid, 1,4-cyclohexanedimethanol and diethylene glycol among them is optimal. The melting point of such a modified PET is in the range of 205-240°C, and the intrinsic viscosity is in the range of 0.5-1.4 dL/g, preferably 0.6-1.2 dL/g. If the content of copolymer components is less than 3 mol%, the heat-sealability is poor, and the seal strength after heat-sealing is low. On the other hand, if the copolymer component content is over 20 mol%, the softness, elongation, etc., are not satisfactory, and it becomes susceptible to pinholes and damage after bending or folding processing. /3

As an intermediate layer, a polyethylene composition layer (B) is formed adjoining the modified PET layer (A). This polyethylene composition layer (B) of this invention comprises two components, that is, polyethylene component (B₁) and tackifier component (B₂). The polyethylene component (B₁) comprises a linear chain and low-density polyethylene and a low-crystalline or amorphous ethylene- α -olefin copolymer, and at the same time, at least a portion of either or both of them is graft-modified with an unsaturated carboxylic acid or its anhydride.

The above linear-chain and low-density polyethylene is a copolymer of ethylene with a small proportion of α -olefin and the density is in the range of 0.900-0.940 g/cm³, preferably 0.905-0.930 g/cm³. The α -olefin usable in the copolymer is selectable from 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 4-methyl-1-pentene, etc. The degree of crystallinity of the linear-chain and low-density polyethylene determined by using X-rays is generally over 40%, and the melt flow

THIS PAGE BLANK (USPTO)

rate at 190°C with a 2160 g load is generally in the range of 0.1-50 g/10 min, preferably 0.2-20 g/10 min.

On the other hand, the ethylene- α -olefin copolymer is low-crystalline or amorphous, the degree of crystallinity measured by using x-ray diffraction being below 30%, preferably below 20%. With respect to the proportion of ethylene and α -olefin, the copolymer contains 60-90 mol%, preferably 70-85 mol% of ethylene and 10-40 mol%, preferably 15-30 mol% of α -olefin. Furthermore, the density is generally below 0.900 g/cm³, preferably in the range of 0.860-0.895 g/cm³. As an α -olefin in this case, there are, for example, propylene, 1-butene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 4-methyl-1-pentene, etc. Furthermore, the melt flow rate of the copolymer measured at 190°C with a 2160 g load is preferably in the range of 0.3-50 g/10 min, especially 0.5-20 g/10 min with respect to extrusion workability, optical characteristics, etc.

At least a portion of either or both of the two kinds of copolymers described above is graft-modified with an unsaturated carboxylic acid or its anhydride. Specifically, either or both may be used as graft-modified copolymers, or alternatively, a composition of graft-modified and unmodified copolymers may be used.

In any case, the amount of unsaturated carboxylic acid or its anhydride grafted in the component (B₁) is in the range of 0.03-7 wt%, preferably 0.05-5 wt%. As an unsaturated carboxylic acid or anhydride in this case, there are, for example, acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, nadic acid, maleic anhydride, itaconic anhydride, nadic anhydride, etc.

The mixing proportion of the linear chain and low-density polyethylene component and the ethylene- α -olefin copolymer component is 10-50 wt%, preferably 15-40 wt% of the latter added to 50-90 wt%, preferably 60-85 wt% of the former. If the proportion of the former is smaller than the above range, the bonding strength at high temperature is reduced, and on the other hand, if the amount is larger than the above range, the bonding power at room temperature is reduced, and the optical characteristics become poor.

As a tackifier resin (B₂), there are, for example, aliphatic hydrocarbon resins, alicyclic hydrocarbon resins, aromatic hydrocarbon resins, polyterpene-type resins, rosins, styrene-type resins, coumarone resins, indene resins, etc.

Specific examples of aliphatic hydrocarbon resins are polymers of C₄-C₅ mono- or di-olefins such as 1-butene, isobutylene, butadiene, 1,3-pentadiene, isoprene, piperylene, etc. Specific examples of alicyclic hydrocarbon resins are resins prepared by polymerization of the diene components of a spent C₄-C₅ fraction after cyclization and dimerization, resins prepared by polymerization of cyclic monomers such as cyclopentadiene, etc., and resins prepared by hydrogenation of the aromatic nucleus of aromatic hydrocarbons resins; and aromatic hydrocarbon resins are resins comprising C₉-C₁₀ vinyl aromatic hydrocarbons such as vinyltoluene, indene, α -methylstyrene, etc., as a main component. Specific examples of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polyterpene-type resins include α -pinene polymer, β -pinene polymer, dipentene polymer, terpene-phenol copolymer, α -pinene-phenol copolymer, etc. Specific examples of rosins are gum rosin, wood rosin, tall oil, etc., and their modified products, which are prepared by using various modification means such as hydrogenation, disproportionation, dimerization, esterification, etc. Specific examples of styrene-type resins include polymers of styrene, vinyltoluene, α -methylstyrene, isopropenyltoluene, etc. Those tackifier resins described above may be graft-modified with maleic anhydride, maleate, etc.

The use of those aliphatic or alicyclic hydrocarbon resins among those tackifier resins described above is preferable considering compatibility with component (B₁). The compounding of the (B₁) and (B₂) components is carried out by adding 5-30 wt%, preferably 10-20 wt% of the latter to 70-95 wt%, preferably 80-90 wt% of the former. If the proportion of the component (B₂) compounded is smaller than the above range, the interlayer bonding power does not become large, and this becomes a significant problem in a film laminate wherein the thickness of each layer is thin. On the other hand, if compounding proportion is larger than the above range, the MFR becomes too high, the laminate production by co-extrusion becomes difficult, furthermore, the cohesion force of the resin is reduced, and the interlayer bonding power after bending and folding is reduced.

In this invention, a crystalline polyethylene layer (C) is formed further adjoining the above layer (B). The degree of crystallinity of this crystalline polyethylene is generally 40% or higher, and specifically, there is, for example, polyethylene prepared by a high-pressure process, linear-chain low-density polyethylene, high to medium-density polyethylene and polyethylene copolymers prepared by a high-pressure process with a small amount of a copolymer component such as vinyl acetate, (meth)acrylate, etc. The use of high-pressure process polyethylene and linear-chain low-density polyethylene among them is preferable with respect to moldability, cost, thermal stability, etc. The melt flow rate of such crystalline polyethylene at 190°C with a 2160 g load is in the range of 0.5-100 g/10 min, preferably, 1.0-10 g/10 min.

The laminate of this invention can be prepared by using co-extrusion. The thickness of each layer is optional, but desirably, the modified PET layer (A) is 5-40 μm thick, preferably 10-20 μm thick, the polyethylene composition layer (B) is 2-30 μm thick, preferably 5-20 μm thick, and the crystalline polyethylene layer is 5-40 μm thick, preferably 10-20 μm thick. By adopting such a layer structure, the interlayer bonding power, especially the interlayer bonding power at high temperature is excellent even if the lamination is carried out by using co-extrusion, and the curling tendency of the prepared laminate can be maintained at a negligibly minimum level. Furthermore, the prepared laminate has suitable softness and pliability, and the handling is easy. When the prepared laminate is to be heat-sealed by joining the layer (A), the sealing formed is more stable than that of heat-sealing of a single layer

THIS PAGE BLANK (USPTO)

modified PET and without any fluctuation. Furthermore, the frequency of pinhole generation at the time of bending and folding processing can be reduced markedly. Each of the inner and outer layers of this prepared film can be compounded with, if necessary, additives such as an antioxidant, agent providing a slipping property, etc. /5

The laminate of this invention may be used as a packaging material for various applications as is, and with a base material such as paper. Aluminum foil, nylon film, PET film, etc., may be bonded to the crystalline polyethylene layer (C) of the laminate of this invention through an adhesive layer to prepare a material for the production of multilayer packaging materials. In this case, it is possible to prepare a desired multilayer packaging material easily by using dry lamination or sandwich lamination because the laminate of this invention has a crystalline polyethylene layer, which can be easily used in lamination processing. For example, a multilayer packaging material prepared by laminating a paper-containing layer to the laminate of this invention as described above is usable for paper containers.

Effect of the invention

This invention provides a laminate having excellent flavor retainability, heat sealability, pinhole formation resistance and hot packaging properties. This laminate can be usable as is or preferably after laminating further with other base materials to obtain a packaging material for various applications, especially suitably used for packaging of food and drink products with flavor components.

Application examples

Application Example 1

To 100 parts by weight of an ethylene-1-butene copolymer having a 1-butene content of 15 mol% (EBR, degree of crystallinity of 10% and MFR of 3.5 g/10 min), 0.5 part by weight of maleic anhydride (MAH) and 0.10 part by weight of a radical polymerization initiator, 2,5-dimethyl-2,5-di(tertiary-butylperoxy)hexane-3 were added, and the mixture was kneaded in an extruder (40 mm diameter extruder, L/D=28, modification temperature 200-240°C, screw rotation: 40 rpm) to synthesize a maleic anhydride graft-modified ethylene-1-butene copolymer.

A mixture of 30 parts by weight of the maleic anhydride-modified prepared product, 55 parts by weight of a linear-chain and low-density polyethylene (copolymer with 4-methyl-1-pentene, density of 0.910 g/cm³ and MFR of 2 g/10 min) and 15 parts by weight of a hydrogenated petroleum resin (Arakawa Kagaku Alkon P-125) was fed to a 65 mm diameter single axial extruder, the mixture was melted and granulated at 200°C. The mixture was used as a resin for layer B.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

As a resin for layer A, a 10 mol% isophthalic acid-containing polyethylene terephthalate (isophthalic acid/terephthalic acid/ethylene glycol = 10/40/50 mol ratio) was used, and as a resin for layer C, a high-pressure process low-density polyethylene with an MFR of 1.6 g/10 min was used.

Those resins for layers A, B and C were fed to a 3-layer cast film molding machine, and a 3-layer film was prepared by using a feed block. The film molding conditions used were as follows.

	① 押出機 出口 mm	② 樹脂 温度 ℃	③ フィード ブロック 温度 ℃	④ ダイス 温度 ℃
⑤ A 層	65	270	270	260
B 層	50	230	260	
C 層	50	230	260	

- Keys: 1 Extruder diameter mm
 2 Resin temperature °C
 3 Feed block temperature °C
 4 Die temperature °C
 5 Layer __

Film-molding speed: 20 m/min

Film total thickness and thickness ratio

Total thickness: 50 μm

Thickness film layer ratio: A/B/C=1/1/1

The results obtained for the interlayer bonding power between layer A (modified PET layer) and layer B (adhesive resin layer) of the prepared film at room temperature (23°C) and high temperature (60°C) are shown in Table 1, those on the fracture point strength at the breaking point and elongation at the breaking point of the prepared film are shown in Table 2, and furthermore, the results on the heat-sealing strength with heat-sealing of the modified PET layer are shown in Table 3.

As is apparent from the results shown in Table 1-Table 3, the bonding power between layers A and B is satisfactory for a general packaging material, and the bonding power at high temperature (60°) is also good. Furthermore, in the case of a modified PET single layer film, the elongation is 0, whereas the 3-layer film of this invention shows suitable elongation, and the heat-seal strength is stable in a wide temperature range from low temperature to high temperature.

THIS PAGE BLANK (USP)

Application Example 2

A film was prepared similarly as with Application Example 1 except that the resin for layer C was an ethylene-methacrylic acid copolymer resin (9 wt% of methacrylic acid, MFR of 3 g/10 min), and its performance was evaluated. The results obtained are shown in Table 1-Table 3. The prepared film showed also good performance results with respect to room temperature and high temperature interlayer bonding power, film breaking point elongation, heat-seal strength, etc., as a material for forming a sealing layer.

/6

Comparative Example 1

A pre-mixture of 30 wt% of the same maleic anhydride graft-modified ethylene-1-butene copolymer as used in Application Example 1, 55 wt% of an ethylene-propylene copolymer having a propylene content of 20 mol% (EPR, degree of crystallinity of 3%, MFR of 1.0 g/10 min) and 15 wt% of a hydrogenated petroleum resin (Arakawa Kagaku Alkon P-125) was fed to a 65 mm diameter single axial extruder, melted at 200°C and granulated. A 3-layer cast film was molded by using the same procedures as those used in Application Example 1 except that the mixture prepared as described above was used as the resin for layer B. The total thickness of the prepared film was 50 μm , the thickness ratio of the respective layers was A/B/C=1/1/1.

Table 1 shows the results on the interlayer bonding power between layer A (modified PET layer) and layer B (low-crystalline bonding resin layer) of the prepared film at room temperature (23°C) and high temperature (60°C). The prepared film showed satisfactory bonding power at room temperature, but the bonding power was markedly reduced at high temperature, and it was found to be unsuitable as an inner layer of a packaging container requiring heat-resistant bonding strength at the time of hot filling.

Comparative Example 2

A 3-layer cast film was molded by using the same procedures as those used in Application Example 1 except that 30 parts by weight of the same maleic anhydride graft-modified product (maleic anhydride-modified EBR) as that used in Application Example 1 and 70 parts by weight of a linear-chain and low-density polyethylene were melted, mixed and granulated to obtain a resin for layer B. The total thickness of the prepared film was 50 μm , the thickness ratio of the respective layers being A/B/C=1/1/1.

Table 1 shows the results on the interlayer bonding power between layer A (modified PET layer) and layer B at room temperature.

THIS PAGE BLANK (USP)

The room temperature bonding power between layers A and B of the prepared film was found to be low, and the material was found to be unsuitable for a sealing layer of soft packaging materials receiving frequent bending and folding.

Table 1

Interlayer bonding power between layers A and B in a A(modified PET)/B (bonding resin)/C (polyethylene) 3-layer film

Total film thickness: 50 μm

Thickness ratio of respective layers was A/B/C=1/1/1

① 層間接着力 N/15mm			
② 測定温度 (°C)	23	60	
③ 実施例 - 1	5.2	4.0	
③ 実施例 - 2	4.8	3.5	
④ 比較例 - 1	5.4	0.8	
④ 比較例 - 2	2.5	-	

- Keys: 1 Interlayer bonding power (N/15 mm)
 2 Measurement temperature (°C)
 3 Application Example __
 4 Comparative Example __

Peeling speed: 300 mm/min

Table 2

Breaking point strength and breaking point elongation of film

Total film thickness: 50 μm

Thickness ratio of respective layers was A/B/C=1/1/1

⑤	① 強度 M P .		② 伸び %	
	縦 ③	横 ④	縦 ③	横 ④
⑤ 実施例 - 1	38	37	380	420
⑤ 実施例 - 2	35	35	410	450

- Key: 1 Strength Mpa
 2 Elongation %
 3 Vertical
 4 Lateral
 5 Application Example __

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Measurement conditions: same as those in JIS K-6781
Tensile speed: 500 mm/min

Table 3

Heat seal strength

Total film thickness: 50 μm

Thickness ratio of respective layers was A/B/C=1/1/1

		ヒートシール強度 N/15mm ①			
②	シール温度℃	130	150	170	190
	実施例 - 1	12.5	15.3	16.0	16.5
③	実施例 - 2	12.2	15.1	16.3	16.2

Key: 1 Heat seal strength N/15 mm
2 Sealing temperature °C
3 Application Example __

Heat-sealing equipment: Toyo Seiki Bar Sealer

Heat-sealing conditions

Sealing pressure: 2 kg/cm² actual pressure

Sealing time: 0.7 sec

Peeling speed: 300 mm/min

/7

THIS PAGE BLANK